



MD 974 Y 2015.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **974** (13) **Y**
(51) Int.Cl: *A23C 9/144* (2006.01)
A23C 21/00 (2006.01)
C12P 7/56 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2015 0123 (22) Data depozit: 2015.09.08	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2015.12.31, BOPI nr. 12/2015
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: BOLOGA Mircea, MD; VUTCARIOVA Irina, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI MD	

(54) Procedeu de obținere a acidului lactic din zer fermentat

(57) Rezumat:

Invenția se referă la industria laptelui, și anume la un procedeu de obținere a acidului lactic din zer fermentat.

Procedeul, conform invenției, include prelucrarea electrolitică a zerului fermentat cu aciditate titrabilă de 100...200?T in camera catodică a unui electrolizor cu membrană ionoselectivă și catod sub formă de plasă. În camera anodică a electrolizorului se debitează

soluție de hidrogenocarbonat de sodiu NaHCO₃. Procesul de electroliză se efectuează la un pH de 4...6 și la o densitate a curentului anodic de 0,01...0,02 A/cm², cu separarea acidului lactic din soluție.

Revendicări: 1

Figuri: 4

MD 974 Y 2015.12.31

(54) Process for producing lactic acid from fermented whey

(57) Abstract:

1
The invention relates to the dairy industry, namely to a process for producing lactic acid from fermented whey.

The process, according to the invention, comprises the electrolytic treatment of fermented whey with titratable acidity of 100...200°T in the cathodic chamber of an electrolyzer with ion-selective membrane and mesh cathode. In the anodic chamber of the

2
electrolyzer is fed NaHCO_3 sodium hydrocarbonate solution. The electrolysis process is carried out at a pH of 4...6 and an anodic current density of 0.01...0.02 A/cm², with the separation of lactic acid from the solution.

Claims: 1

Fig.: 4

(54) Способ получения молочной кислоты из сброженной сыворотки

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к молочной промышленности, а именно к способу получения молочной кислоты из сброженной сыворотки.

Способ, согласно изобретению, включает электролитическую обработку сброженной сыворотки с титруемой кислотностью 100...200°Т в катодной камере электролизера с ионоселективной

2
мембраной и сетчатым катодом. В анодную камеру электролизера подают раствор гидрокарбоната натрия NaHCO_3 . Процесс электролиза проводят при pH 4...6 и плотности анодного тока 0,01...0,02 A/cm², с выделением молочной кислоты из раствора.

П. формулы: 1

Фиг.: 4

Descriere:

Invenția se referă la industria laptelui, și anume la un procedeu de obținere a acidului lactic din zer fermentat.

- 5 Este cunoscut un procedeu de purificare a zerului de impurități minerale. Zerul fermentat este încălzit, centrifugat, răcit, trecut printr-o coloană umplută cu cationitul KU-2-8, apoi zerul cu conținut de acid lactic se concentrează prin evaporare în vacuum [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în utilizarea unui utilaj costisitor.

- 10 De asemenea, este cunoscut un procedeu de separare a acidului lactic din zer într-un electroodializator cu șase camere: două camere electrodice, două pentru zer și două camere pentru concentrare. Camera anodică se umple cu soluție de acid sulfuric 0,1 N, iar cea catodică cu soluție 0,1 N de sodă caustică. În camerele pentru zer este admis zerul fermentat cu concentrația acidului lactic de 2%, densitatea curentului se menține la 0,02 A/cm² [2].

- 15 Dezavantajele acestui procedeu constau în necesitatea utilizării unui filtru de vid pentru separarea preventivă a fracției de albumină prin amestecarea în rezervor cu un coagulant (10% soluție de NaOH), urmată de sedimentare și filtrare. Astfel, procedeul prevede utilizarea electroliților puternici, cum ar fi acidul sulfuric și soda caustică.

- 20 În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeul de separare a acidului lactic din soluție în electroodializator. Conform acestui procedeu zerul este fermentat cu bacterii lactice până la pH=4,5 și este admis în camera catodică. Camera anodică se umple cu soluție de 1...2% de acid lactic pentru a asigura conductibilitatea soluției la etapa inițială de funcționare a electroodializatorului. Blocul pentru titrarea automată se reglează în intervalul pH-lui de 4,5...6,0. Pe parcursul procesului de electroodializă are loc trecerea acidului lactic
25 din camera catodică a electroodializatorului în camera anodică, unde se concentrează. Înlocuirea zerului prelucrat cu altul proaspăt se realizează periodic [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în necesitatea reglării automate a pH-ului zerului.

- 30 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția propusă este reducerea duratei tratării zerului fermentat fără supraîncălzirea lui și obținerea acidului lactic în stare pură L(+) la regimuri optime.

- Problema se rezolvă prin aceea că procedeul de obținere a acidului lactic din zer fermentat include prelucrarea electrolitică a zerului fermentat cu aciditate titrabilă de 100...200°T în camera catodică a unui electrolizor cu membrană ionoselectivă și catod sub formă de plasă, cu debitarea în camera anodică a electrolizorului a soluției de 0,1% de
35 hidrogenocarbonat de sodiu NaHCO₃. Procesul de electroliză se efectuează la un pH de 4...6 și la o densitate a curentului anodic de 0,01...0,02 A/cm², cu separarea acidului lactic din soluție.

Invenția se explică cu ajutorul desenelor din fig. 1-4, care reprezintă:

- 40 ☐ fig. 1, schema instalației pentru electroliză,
☐ fig. 2, schimbarea acidității active în timpul prelucrării electrolitice a zerului fermentat (camera catodică),
☐ fig. 3, rezultatul spectroscopiei mostrei din camera catodică a zerului fermentat până la aciditatea titrabilă de 150°T (pH=3,7),
☐ fig. 4, rezultatul spectroscopiei mostrei din camera catodică a zerului fermentat până
45 la aciditatea titrabilă de 100°T (pH=3,85).

- În fig. 1 schematic este prezentată instalația care funcționează conform procedurii propus. Aceasta conține corpul 1 din dielectric, catodul 2 din oțel sub formă de plasă, membrana ionoselectivă 3, anodul din grafit 4, ștuțul 5 de admisie a zerului fermentat, ștuțul 6 pentru evacuarea soluției de acid lactic, ștuțurile 7 pentru admisia electrolitului
50 (0,1% soluție de NaHCO₃), ștuțurile 8 pentru evacuarea zerului prelucrat.

Scopul multor cercetări ale procesului formării acidului lactic este optimizarea obținerii produsului finit, efectuând reacția în soluții apoase. Astfel este necesară determinarea limitei superioare a valorii acidității zerului preventiv fermentat, la care procesul obținerii acidului lactic prin electroliză este optim.

- 55 Ioni hidroxilici se formează la catod cu aceeași viteză cu care la anod se consumă ioni carboxilați, pe parcursul electrolizei concentrația ionilor carboxilați va rămâne aproximativ constantă datorită surplusului de acid, pH-ul electrolitului va fi slab acid aproape pe tot parcursul electrolizei și va crește brusc numai spre finalul ei, indicând finalizarea reacției.

Acest proces este numit metoda deficitului de sare. La fel este cunoscut că grupa carboxil se formează la suprafața electrodului în rezultatul reacției de recombinație în intervalul pH-ului de 2...7. În aceste condiții are loc reducerea acidului lactic, ceea ce poate fi folosit cu succes la separarea lui prin procesul de electroliză (Томилов А. П., Феоктистов Л. Г. Электрохимия органических соединений. Москва, 1976, р. 296).

Exemplul 1

Camera catodică a instalației se umple cu zer fermentat până la aciditatea titrabilă de 100°T, grade Thorner, (aciditatea activă pH=3,85), iar camera anodică se umple cu 0,1% soluție de NaHCO₃. Prelucrarea se realizează la tensiunea de 30 V și densitatea curentului de 0,02 A/cm². Schimbarea acidității active în camerele catodice ale electrolizorului sunt prezentate în fig. 2. În momentul inițial are loc creșterea valorii pH-ului, legată de eliminarea componentelor ionogene. Ulterior, în experimente crește gradul de ionizare, pH-ul în camera catodică la fel crește.

Exemplul 2

Camera catodică a instalației se umple cu zer fermentat până la aciditatea titrabilă de 150°T (pH=3,7), iar camera anodică se umple cu 0,1% soluție de NaHCO₃. Prelucrarea se realizează la tensiunea de 30 V și densitatea curentului de 0,02 A/cm². În acest caz (zerul are o aciditate mai înaltă) pH-ul în camera catodică după o creștere neesențială la începutul procesului rămâne la nivelul 4,1...4,2. Acest proces se numește metoda deficitului de sare.

Exemplul 3

Metoda deficitului de sare poate fi realizată, având pH-ul inițial al zerului fermentat mai mare decât 4,3 (caracteristic pentru fermentarea cu drojdii), cum este descris în cea mai apropiată soluție. Astfel camera catodică se umple cu zer fermentat până la aciditatea titrabilă de 200°T (nivelul pH=4,3), iar camera anodică se umple cu 0,1% soluție de NaHCO₃. Procesul se realizează la densitatea curentului de 0,01 A/cm². Aciditatea activă după o mică creștere se menține la nivelul 4,8...5,15.

Concentrația acidului lactic în camera anodică (camera concentratului) atinge valori maxime de 9...10% în primele 10...15 min (tab. 2, 3 și 4).

După componența fracțiilor ce conțin azot și indicele de aciditate, la o oră de tratare electrică, se observă următoarea deosebire: componența compușilor azotoși în procesul electrolizei în cazul unor valori mai mici ai acidității titrabile se micșorează cu 35%, ceea ce poate fi explicat prin eliminarea compușilor azotoși micromoleculari, care disociază în soluții apoase, cu sporirea gradului de ionizare (tab. 1). Ca urmare a electronegativității diferite a atomilor de oxigen și azot, a capacității la influența reciprocă în grupul COOH, disociația legăturilor -N-H-, -O-H și -COOH se deosebește pentru variantele prezentate în tab. 1.

Rezultatele analizei mostrelor primelor două exemple (zerul fermentat până la 100 și 150°T) prin metoda spectroscopiei după o oră de tratare electrică sunt prezentate în fig. 3 și 4, din care se observă un avantaj evident al mostrei cu zer mai acid, în diagrama acestuia se observă picuri mai înalte.

Pentru a preveni oxidarea anodică a acidului lactic în acid acetic se recomandă utilizarea membranei cationice în camera anodului.

Astfel procedeul propus este ecologic pur, iar acidul lactic se obține în stare pură L(+) la regimuri optime.

Tabelul 1

Schimbarea conținutului zerului

	pH	Indice de aciditate	NH ₄ ⁺ , mg/l	NO ₂ ⁻ , mg/l	Substanțe superfecial active, mg/l
Zerul nefermentat fără tratare electrică	4,6	1150	121,5		0,92
Zerul cu pH inițial 3,7, după tratare electrică (1oră)	4,2	1020	118,2		1,15
Zerul cu pH inițial 3,85, după tratare electrică (1oră)	10,3	1715	79,0	0,97	0,63

Tabelul 2

Schimbarea parametrilor zerului fermentat (pH 3,85) în procesul tratării electrolitice

Timpul, min	Zer fermentat până la 100°T (pH - 3,85)					Conținutul acidului lactic, %	
	pH-ul camerei catodice	Temperatura camerei catodice, °C	pH-ul camerei concentratului	Temperatura camerei concentratului, °C		Camera catodică	Camera concentratului
5	4,3	20	7,0	23		63,1	81,1
20	5,8	26	3,5	30		59,3	77,7
30	7,5	38	3,45	41		50,4	75,0
40	9,0	42	2,4	43		50,2	72,9
55	10,3	44	2,0	45		50,0	72,5

Tabelul 3

5 Schimbarea parametrilor zerului fermentat (pH 3,7) în procesul tratării electrolitice

Timpul, min	Zer fermentat până la 150°T (pH - 3,7)					Conținutul acidului lactic, %	
	pH-ul camerei catodice	Temperatura camerei catodice, °C	pH-ul camerei concentratului	Temperatura camerei concentratului, °C		Camera catodică	Camera concentratului
5	3,7	20	6,5	23		67,0	100
20	3,9	23	3,3	27		67,5	88,2
30	4,0	25	2,9	28		66,5	83,8
40	4,1	23	2,4	28		62,4	83,2
55	4,2	24	2,2	30		60,7	83,1

Tabelul 4

Schimbarea parametrilor zerului fermentat (pH 4,3) în procesul tratării electrolitice

Timpul, min	Zer fermentat până la 200°T (pH - 4,3)					Conținutul acidului lactic, %	
	pH-ul camerei catodice	Temperatura camerei catodice, °C	pH-ul camerei concentratului	Temperatura camerei concentratului, °C		Camera catodică	Camera concentratului
5	4,3	15	6,2	20		63,4	90,9
20	4,7	26	3,0	30		63,7	89,0
30	4,85	28	2,6	31		60,7	83,8
40	5,0	33	2,6	33		59,2	82,9
55	5,15	34	2,4	35		60,2	81,1

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. RU 2084162 C1 1997.07.20
2. Болога М., Котелев В., Литинский Г., Рудаков А., Кирилова Л., Лащевская Е., Пономарь Т. Электробиотехнология переработки молочной сыворотки, 1987, № 10, p. 15-16
3. SU 1293218 A1 1987.02.28

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a acidului lactic din zer fermentat, care include prelucrarea electrolitică a zerului fermentat cu aciditate titrabilă de 100...200?T în camera catodică a unui electrolizor cu membrană ionoselectivă și catod sub formă de plasă, cu debitarea în camera anodică a electrolizorului a soluției de 0,1% de hidrogenocarbonat de sodiu NaHCO_3 , procesul de electroliză se efectuează la un pH de 4...6 și la o densitate a curentului anodic de 0,01...0,02 A/cm², cu separarea acidului lactic din soluție.

Șef Direcție Brevete:

GUȘAN Ala

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

LOZOVANU Maria

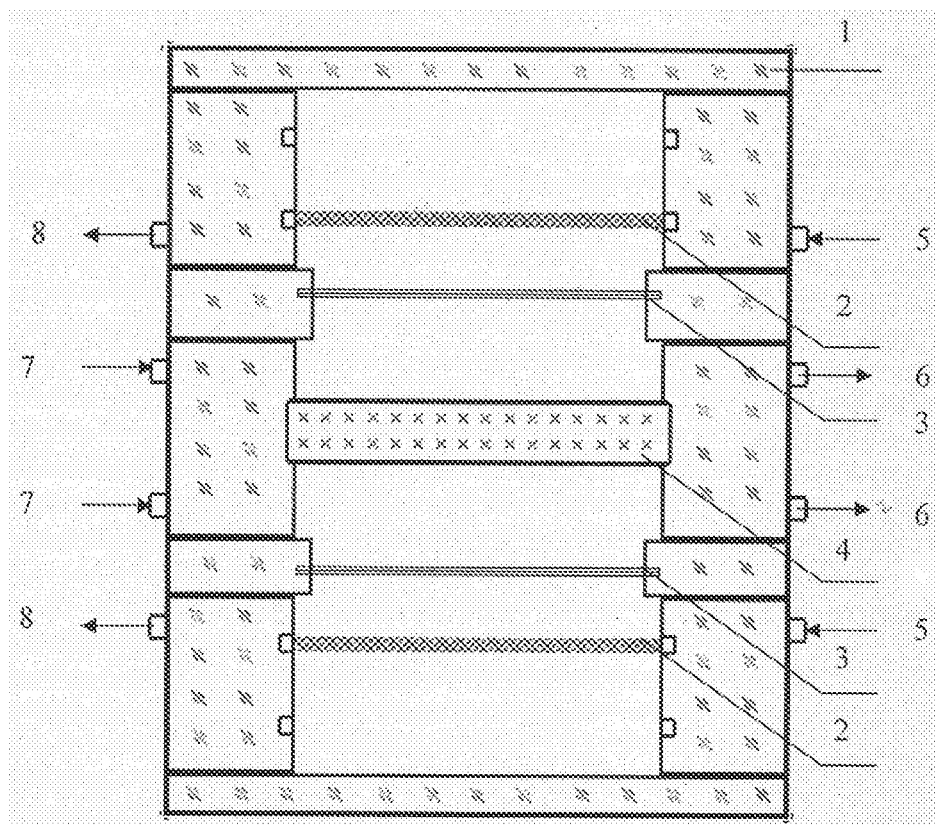


Fig. 1

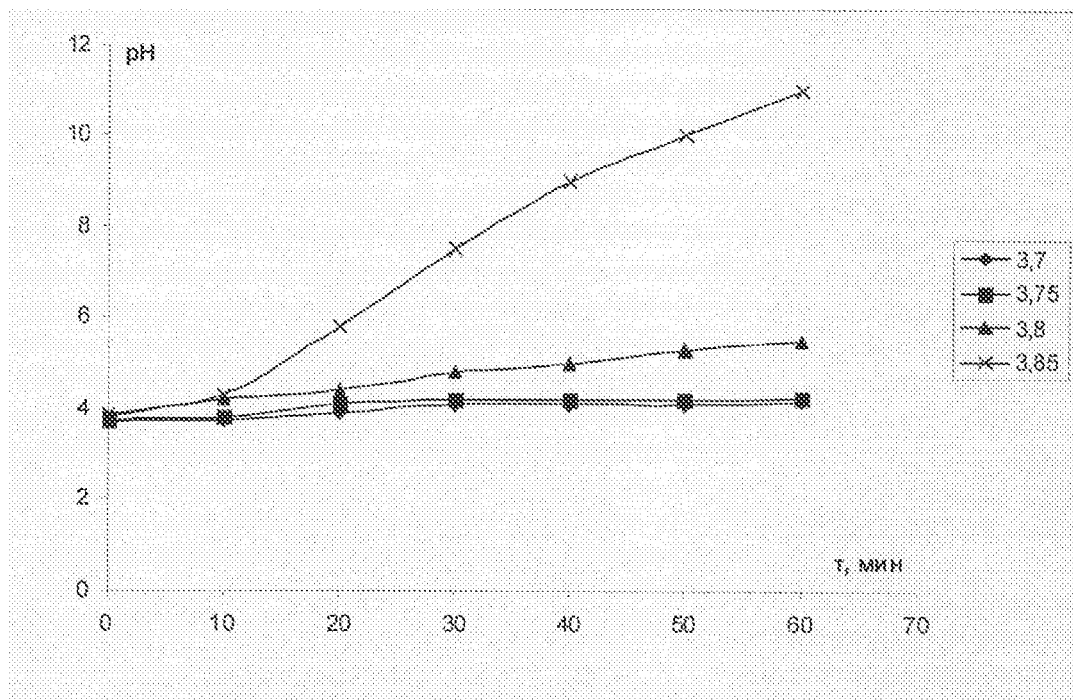


Fig. 2

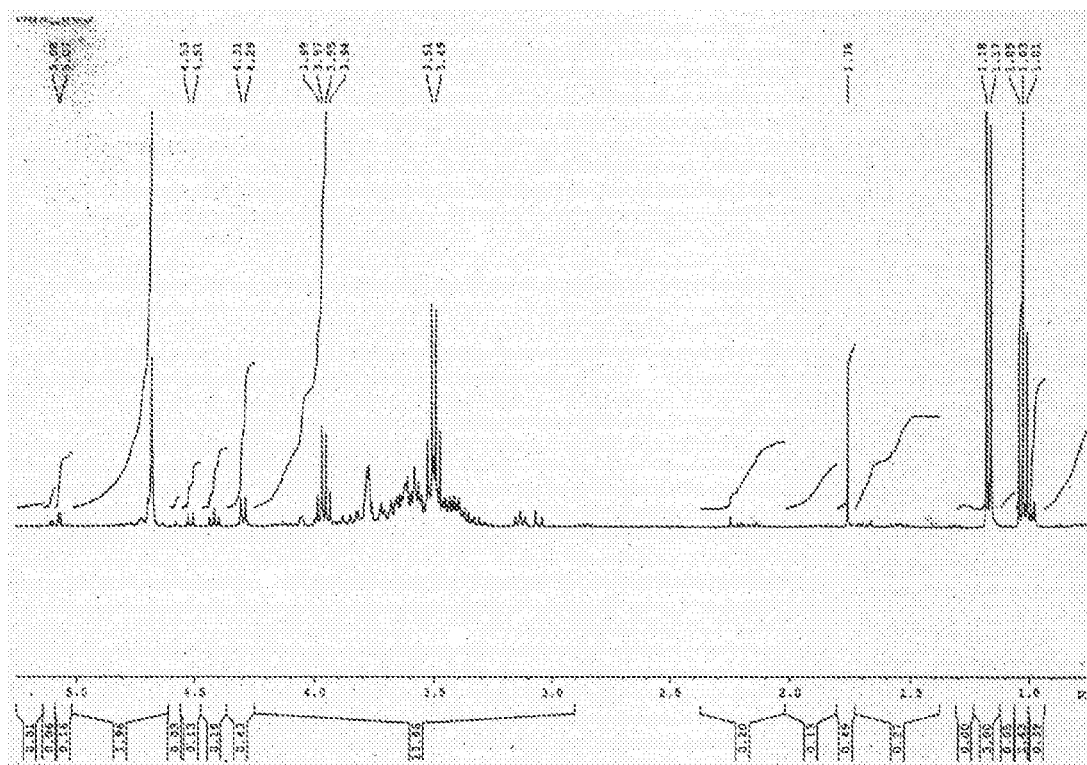


Fig. 3

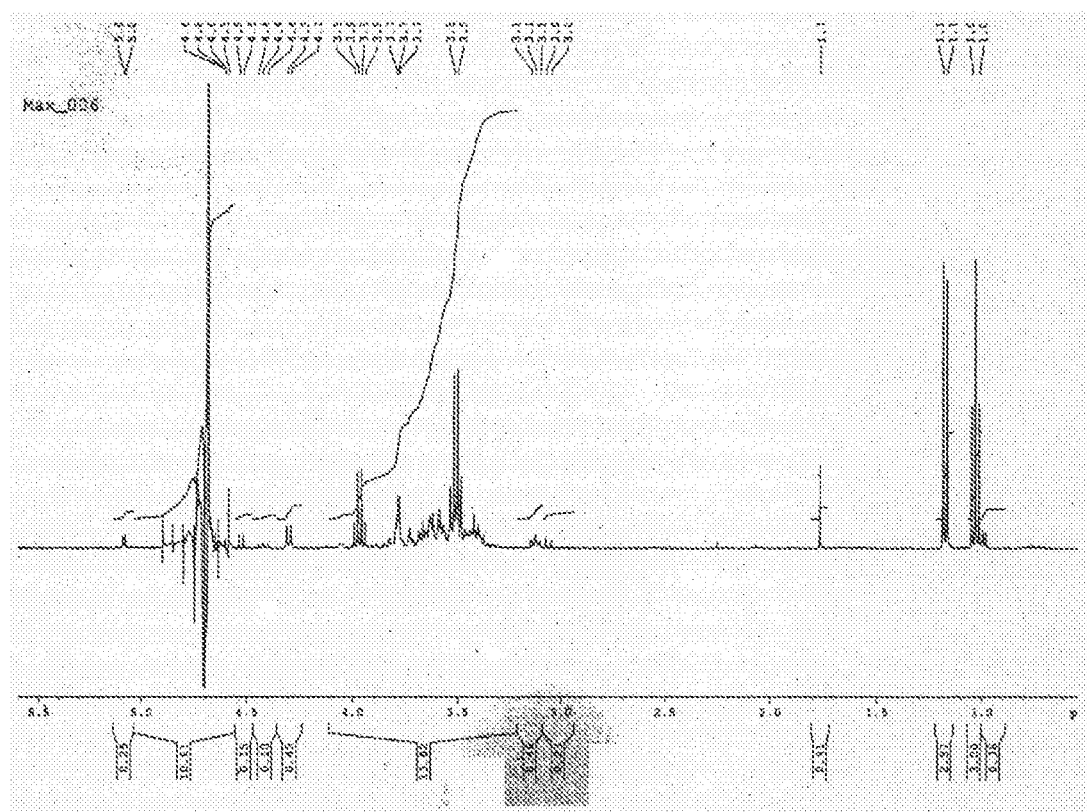


Fig. 4

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: s 2015 0123 (32) Data de prioritate recunoscută:
 (22) Data depozit: 2015.09.08 Raport de documentare internațională: ☐ da
 (71) Solicitant: **INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD**
 (54) Titlul: **Procedeu de obținere a acidului lactic din zer fermentat**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** **A23C 9/144** (2006.01)
A23C 21/00 (2006.01)
C12P 7/56 (2006.01)

III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta):

a) **A23C 21/00 A23C 9/144 C12P 7/56**
 b) termeni caracteristici în limba română: „acid lactic”, „zer fermentat”, „aciditate titrabilă”, „prelucrare electrolitică”, „hidrogenocarbonat sodiu”

EA, CIS (Eapatis), SU:

a) **A23C 21/00 A23C 9/144 C12P 7/56**
 b) termeni caracteristici în limba rusă: «молочная кислота», «сброженная сыворотка», «титруемая кислотность», «электролитическая обработка», «гидрокарбонат натрия»

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

Болога М., Котелев В., Литинский Г., Рудаков А., Кирилова Л., Лащевская Е., Пономарь Т.
 Электробиотехнология переработки молочной сыворотки, 1987, № 10, р. 15-16

V. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	RU 2084162 C1 1997.07.20	1

A, D	Болога М., Котелев В., Литинский Г., Рудаков А., Кирилова Л., Лащевская Е., Пономарь Т. Электробиотехнология переработки молочной сыворотки, 1987, № 10, p. 15-16	1
A, D, C	SU 1293218 A1 1987.02.28	1
A	MD 139 Y 2010.02.28	1
A	MD 3496 F1 2008.02.29	1
A	MD 3793 F1 2009.01.31	1
A	MD 3924 B1 2009.06.30	1
A	SU 1358891 A1 1987.12.15	1
A	SU 626751 A1 1978.10.05	1

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării 2015.10.23

Examinator LEVIȚCHI Svetlana